

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В НЕФТЯХ НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ-САТЕЛЛИТОВ РОМАШКИНСКОГО НЕФТЯНОГО ПОЛЯ (РЕСПУБЛИКА ТАТАРСТАН)

© 2015 г. А. В. Маслов*, Ю. Л. Ронкин*, О. П. Лепихина*, В. Г. Изотов**, Л. М. Ситдикова**

*Институт геологии и геохимии УрО РАН
620075, г. Екатеринбург, пер. Почтовый, 7
E-mail: maslov@igg.uran.ru

**Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 4/5
E-mail: izotov.victor@mail.ru

Поступила в редакцию 12.09.2013 г.

В статье рассмотрены результаты исследований микроэлементного состава сырых нефтей Чеканского, Тумутукского и Тумутук-Чеканского месторождений-сателлитов Ромашкинского нефтяного поля. Установлено, что нефти указанных месторождений относятся к группе обогащенных микроэлементами. Медианные содержания микроэлементов в нефтях разных продуктивных горизонтов заметно различаются. Исследованные пробы нефтей характеризуются весьма высокими значениями V/Cu и V/Pb, что, возможно, указывает на незначительное проявление катагенетических изменений. Однако такому выводу противоречат достаточно низкие величины V/Fe, подразумевающие заметную преобразованность нафтидов. Медианные значения Ni/Cu (от 146 до ~330) позволяют предполагать отсутствие как существенной миграции нафтидов, так и достаточно низкую степень их катагенетических преобразований. Показано, что с учетом погрешностей различия между значениями Co/Cu в сырых нефтях разных резервуаров в большинстве случаев нельзя рассматривать как статистически значимые. Выполнен анализ вариаций медианных значений РЗЭ по стратиграфическому разрезу. Установлено, что на диаграмме $Gd_N/Yb_N - Eu/Eu^*$ подавляющее большинство фигуративных точек состава нефтей локализовано в области значений, характерных для тонкозернистых терригенных образований, в формировании которых существенная или доминирующая роль принадлежит продуктам размыва примитивных архейских субстратов. По соотношению элементов платиновой группы нефти Чеканского, Тумутукского и Тумутук-Чеканского месторождений принадлежат к рутениевому типу. Параметр $Pt/Pd_{\text{медиана}}$ во всей проанализированной выборке проб сырых нефтей составляет ~60 и существенно не меняется снизу вверх по разрезу.

Ключевые слова: месторождения-сателлиты Ромашкинского нефтяного поля, сырые нефти, микроэлементная систематика.

Исторически сложилось, что нефть определяется как смесь исключительно углеводородов, однако еще в конце XIX в. в золе нефтей были обнаружены V и Ni, содержания которых достигали 0.02–0.04%. В настоящее время в сырых нефтях, продуктах их переработки, твердых и рассеянных битумоидах установлено более 50 редких и рассеянных элементов (МЭ), и, несомненно, число их будет расти с созданием и внедрением в практику исследований более совершенных аналитических инструментов.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Данные о содержаниях МЭ в нефтях используются для реконструкции процессов миграции, катагенеза и гипергенеза нефти, локального прогноза нефтегазоносности, а также диагностики типов

углеводородных флюидов (Пуанова, 1998, 2001). Основная часть МЭ (V, Ni, Co, Mn, Cr, Mo, В и др.) связана с тяжелыми асфальтово-смолистыми компонентами, тогда как Fe, Cu, Pb, J, Вг и Au присутствуют в углеводородных масляных фракциях. При процессах трансформации состав нефтей меняется, соответственно меняются содержания и соотношения МЭ, так как они связаны с различными фракциями. Моделирование процессов трансформации (Пуанова, Чахмахчев, 1992) позволило показать, что при катагенезе в нефтях уменьшаются отношения V/Fe, V/Cu и V/Pb, в то же время при миграции нафтидов снижаются концентрации V, Ni, Co и, напротив, увеличивается содержание Cu, что ведет к снижению значений V/Cu, Ni/Cu и Co/Cu. Биодградация существенно понижает содержание в нефтях Zn, и значения Zn/Co снижаются от 15 до 6, тогда как значение V/Ni возрастает примерно до 15.

Установлено, что дифференциация син- и эпигенетических битумоидов по содержанию МЭ может быть использована при локальном прогнозе нефтегазоносности (Пунанова, 1974), так как эпигенетическим битумоидам присущи более низкие содержания МЭ, в первую очередь V, Ni, Co, связанных с асфальтово-смолистыми компонентами.

Нефти разных провинций заметно различаются по содержаниям и соотношениям МЭ. Так, наиболее высокие содержания V (~700 г/т) характерны для нефтей Южно-Таджикской впадины. В нефтях Волго-Уральской и Тимано-Печорской провинций концентрации V составляют около 250 г/т, тогда как нефти Днепровско-Припятской впадины, Азербайджана и Мангышлака содержат V почти на два порядка меньше. Максимальные содержания Ni (до 170 г/т) присущи нефтям Тимано-Печорской провинции. В нефтях Прикаспия и Волго-Уральской провинции содержания Ni варьируют от 120 до 130 г/т, а нефти Днепровско-Припятской впадины, Нижнего Поволжья и Бухаро-Хивинской области содержат в 60–70 раз меньше Ni.

В то же время данные о распределении широкого спектра МЭ в сырых нефтях разных нефтегазоносных провинций России все еще относительно немногочисленны. Даже для такого относительно “старого” региона нефтедобычи, как Республика Татарстан, статистически представительные сведения о содержаниях МЭ в разных продуктивных горизонтах практически отсутствуют. Основная масса публикаций по нефтям Татарстана посвящена анализу содержаний МЭ (в том числе и редкоземельных) в тяжелых нефтях, параавтохтонных битумах, специфических Me-содержащих битумах, асфальтенах, а также экстрактах из нефтенасыщенных пород (Готтих, Писоцкий, 2006, 2012; Готтих и др., 2005; Винокуров и др., 2000; А.А. Маракушев, С.А. Маракушев, 2006; Маракушев и др., 2004). Значительная часть этих сведений получена методом инструментальной нейтронной активации, и только в последние годы ряд исследователей начинают использовать данные масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (метод ICP-MS).

Так, Р.П. Готтих с соавторами (2005) в результате изучения нефтей из девонских и каменноугольных отложений Южно-Татарского свода, зоны сочленения его с Мелекесской впадины, а также битумоидов доманика установили, что нефти характеризуются повышенными по сравнению с верхнекоровыми образованиями содержаниями Ni, Ag, Mo, Au, Zn, Sb, Se, Te, Hg и Re. **Наиболее богаты МЭ нефти из пермских отложений**, тогда как нефти из подстилающих горизонтов характеризуются меньшими концентрациями МЭ. Интересно отметить, что в пробах нефтей, отобранных вблизи зон тектонических нарушений в фундаменте или областей трещиноватости в осадочном чехле, наблюдается существенная дифференциация содержаний ряда МЭ

для разных продуктивных горизонтов и разведочных площадей.

Сопоставление содержаний МЭ в сырых нефтях Абдрахмановской площади Ромашкинского нефтяного поля с содержанием их в примитивной мантии позволило показать присутствие как положительных (по Sr, Rb, Cs, Hf, Zr, Eu, U), так и отрицательных (по Ti и Th) аномалий (Иванов и др., 2006). Сделан вывод о том, что нефти разных площадей в пределах Ромашкинского нефтяного поля образуют единый геохимический тренд.

А.М. Галиевой с соавторами (2007) проанализировано распределение МЭ в асфальтенах нефтей Ромашкинского месторождения и установлено, что наибольшие концентрации присущи V, Ni, B, Ti, Zn, Fe, Mn, La, Ba и Cu. **Наблюдающиеся в ряде случаев всплески концентраций МЭ связываются либо с сорбцией их высокомолекулярными соединениями из пластовых вод и вмещающих образований, либо с поступлением в продуктивные комплексы глубинных флюидов.** Различия в МЭ-систематике углеводородов, возможно, “... обусловлены миграцией нефтей от живецких отложений к пашийским” (Галиева и др., 2007, с. 377).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Выполненные нами комплексные изотопно-геохимические исследования сырых нефтей ряда месторождений-сателлитов Ромашкинского нефтяного поля (Чеканского, Тумутукского и Тумутук-Чеканского) были направлены на изучение геохимической специфики углеводородов, представляющих разные резервуары. Основу этих работ составили данные мультиэлементного анализа сырых нефтей, полученные методом HR ICP-MS (Element2).

Разложение сырых нефтей осуществлялось смесью кислот HNO₃, HCl и перекиси водорода (H₂O₂) в микроволновой печи Multiwave 3000 (фирма Anton Paar GmbH, Австрия) с ротором 8XQ80 (8 кварцевых реакционных сосудов по 80 мл каждый), позволяющей реализовать достаточно жесткие условия эксперимента (максимальные температура и давление – 300°C и 120 атм (<http://www.paar.ru>)). Химическая подготовка проб производилась в “чистом” помещении, а используемые кислоты особой чистоты и вода дополнительно дважды очищались “subboiling”-методом (Mattinson, 1972), предусматривающим перегонку ниже температуры кипения. Уровень загрязнений оценивался для каждой партии используемых реактивов и периодически контролировался при исполнении анализа.

Определение массовой доли 63 химических элементов (Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Fe, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Bi, Th, U, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Li, Be, Na, Mg, Al, Ca, Ti, Ru, Rh, Ag, Pd, Cd и I), входящих в состав

анализируемых образцов, проводилось далее с помощью секторного тандемного масс-спектрометра высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме HR ICP-MS Element2 (фирма Thermo Scientific, Германия).

Измерения выполнялись при следующих операционных параметрах: 1) поток распыляющего газа – 0.80 л/мин; 2) плазмообразующий поток – 0.85 л/мин; 3) охлаждающий поток – 16 л/мин; 4) высокочастотная мощность генератора плазмы – 1050 Вт; 5) напряжение на двухступенчатом (с автоматической калибровкой аналоговой и счетной составляющих) детекторе – 2500 В. Методика измерений предполагала ежедневную проверку чувствительности прибора, установление градуировочной зависимости для всей шкалы масс с применением шести растворов, аттестованных по содержанию элементов: 1) U, Th; 2) Y, Zr, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Hf; 3) Be, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Cd, In, Ba, Tl, Pb, Bi; 4) B, P, Ti, Co, Nb, Mo, Ta, W, Re; 5) Na, K, Rb, Cs; 6) Ag.

По результатам измеренных интенсивностей стандартных растворов, с помощью штатного программного обеспечения масс-спектрометра строились зависимости в координатах “интенсивность сигнала–концентрация”. Эти зависимости в дальнейшем использовались для расчета концентраций элементов в реальных образцах. Для учета межэлементных влияний и влияния матрицы пробы применялся внутренний стандарт (Rh). Влияние спектральных наложений при масс-спектрометрическом определении элементов учитывали программным методом математической коррекции. После измерения очередных 10 анализируемых проб проводилось измерение калибровочного раствора и в случае значимых отклонений от предыдущей калибровки выполнялась повторная полная калибровка. Контроль качества получаемых результатов осуществлялся путем параллельных анализов внутренних сверочных проб и мультиэлементного стандартного образца Conostan S-21 (Conostan, США, www.conostan.com), предназначенного для измерений массовой доли металлов в нефти и нефтепродуктах.

Для детального геохимического изучения по скважинам 40101, 203, 223, 225, 236, 207, 243, 279г, 205, 40121, 255, 40104 и 234 была собрана коллекция не затронутых техногенными процессами нефтей из пашийского (n = 12), данково-лебедянского (n = 3), кизеловского (n = 4), бобриковско-радаевского (n = 6) и тульского (n = 3) горизонтов¹. Присутствующие в нефтях МЭ принадлежат к не-

скольким группам: 1) с медианными содержаниями >10 г/т (Na, Mg, Al, Ca и Ni); 2) с медианными содержаниями 1–10 г/т (Ti, Cr, Zn, Sr и I); 3) с содержаниями 0.1–1 г/т (Mn, Co, Cu, Rb, Mo, Sn, Ba и Pb); 4) элементы с содержаниями <0.1 г/т (Li, Be, Ga, Ge, Y, Zr, Nb, платиноиды, Ag, Au, Sb, W, Hg, Th, U и др. Содержания МЭ в некоторых образцах сырых нефтей из разных резервуаров приведены в табл. 1. Пределы обнаружения ряда редких и рассеянных элементов даны в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Концентрации почти всех перечисленных выше МЭ характеризуются весьма значительными вариациями. В группе главных элементов максимальное содержание характерно для Ca (~27200 г/т), при этом медианное содержание данного элемента составляет всего 128 г/т. Медианное содержание Na ~420 г/т. Напротив, Al и Ti не обнаруживают значительных вариаций, их медианные содержания составляют соответственно 11.4 и 3.1 г/т. Содержания таких типично литофильных элементов, как Th и U, равны соответственно 0.002 и 0.04 г/т. Максимальными медианными содержаниями из переходных (транзитных) металлов характеризуются V, Ni и Zn – 184, 52 и ~3 г/т, что подтверждает принадлежность исследованных нефтей к V-Ni типу. Медианная величина V + Ni + Zn для всей проанализированной нами выборки составляет 250 г/т. В нефтях данково-лебедянского, кизеловского, бобриковского и тульского горизонтов сумма указанных МЭ варьирует от 312 до 351 г/т, тогда как в нефтях пашийского уровня равна 194 г/т. Медианные содержания V, Ni и Fe составляют соответственно 185, 52 и ~220 г/т. Медианное значение V + Ni + Fe для всей проанализированной нами выборки нефтей равно 460 г/т, что позволяет рассматривать, в соответствии с классификацией С.А. Пунановой (1998), нефти как обогащенные МЭ. Нефти пашийского горизонта характеризуются медианным значением V + Ni + Fe 427 г/т. Нефти лебедянского-тульского уровня имеют более высокие значения данного параметра (от 514 до 592 г/т). Между V + Ni + Fe и V + Ni + Zn в исследованной совокупности нефтей наблюдается выраженная положительная взаимосвязь, тогда как между Fe и Zn корреляция отсутствует.

Содержания Cr в исследованных пробах нефтей варьируют от 0.5 до 1.9 г/т. Минимальные содержания Cu и Co составляют 0.14 и 0.09, а максимальные – 0.4 и 0.2 г/т.

Медианные содержания высокочастотных элементов варьируют от 0.001 (Hf) до 0.065 (Zr) г/т. Для МЭ данной группы, так же как и для литофильных элементов, характерны существенные различия между минимальными и максимальными содержаниями. Так, минимальное содержание Zr составляет 0.008 г/т, тогда как максимальное рав-

¹ К сожалению, собственно отбор проб сырых нефтей непосредственно на скважинах до настоящего времени представляет собой все еще весьма трудоемкую операцию, поэтому исследованные нами выборки нельзя рассматривать как представительные.

Таблица 1. Содержание редких и рассеянных элементов в некоторых образцах сырых нефтей различных горизонтов (г/т)
Table 1. The content of rare and trace elements in some samples of crude oils from different horizons (ppm)

Элемент	Горизонт																							
	Пашийский				Данково-лебедянский				Кизеловский				Бобриковско-радаевский				Тульский							
	1	5	7	10	12	6	9	3н	2	8	11	4	1	5	7	10	12	6	9	3н	2	8	11	4
Sc	0.39	0.31	0.38	0.15	0.13	0.22	0.38	0.38	0.34	0.36	0.33	0.33	0.39	0.31	0.38	0.15	0.13	0.22	0.38	0.34	0.36	0.33	0.33	
V	147.81	147.54	172.13	184.7	159.76	209.28	257.29	258.59	250.5	270.35	164.69	256.21	147.81	147.54	172.13	184.7	159.76	209.28	257.29	250.5	270.35	164.69	256.21	
Cr	1.16	1.07	1.19	1.07	0.9	1.1	1.49	1.39	1.38	1.37	1.88	1.31	1.16	1.07	1.19	1.07	0.9	1.1	1.39	1.38	1.37	1.88	1.31	
Mn	0.27	0.2	0.61	0.23	0.2	0.1	0.33	0.28	0.23	0.26	0.25	0.29	0.27	0.2	0.61	0.23	0.2	0.1	0.33	0.23	0.26	0.25	0.29	
Co	0.09	0.1	0.14	0.1	0.09	0.1	0.23	0.22	0.13	0.13	0.1	0.14	0.09	0.1	0.14	0.1	0.09	0.1	0.22	0.13	0.13	0.1	0.14	
Ni	33.69	38.7	43.5	40.89	36.5	61.19	90.76	90.21	81.93	80.29	52.2	75.74	33.69	38.7	43.5	40.89	36.5	61.19	90.21	81.93	80.29	52.2	75.74	
Cu	0.26	0.24	0.2	0.21	0.3	0.14	0.4	0.33	0.31	0.22	0.25	0.26	0.26	0.24	0.2	0.21	0.3	0.14	0.33	0.31	0.22	0.25	0.26	
Zn	1.88	2.67	1.5	2.64	3.47	1.74	4.14	2.76	1.98	3.61	1.46	4.91	1.88	2.67	1.5	2.64	3.47	1.74	2.76	1.98	3.61	1.46	4.91	
Ga	0.0069	0.0087	0.1429	0.0163	0.0044	0.0007	0.0035	0.0073	0.0036	0.0066	0.0078	0.007	0.0069	0.0087	0.1429	0.0163	0.0044	0.0007	0.0035	0.0036	0.0066	0.0078	0.007	
Fe	251.4	198.6	229.6	197	186.9	189.9	219.7	243.6	219.8	204.2	233.3	209.7	251.4	198.6	229.6	197	186.9	189.9	219.7	219.8	204.2	233.3	209.7	
Rb	0.163	0.044	0.169	0.06	0.05	0.032	0.17	0.135	0.093	0.176	0.38	0.073	0.163	0.044	0.169	0.06	0.05	0.032	0.17	0.093	0.176	0.38	0.073	
Sr	0.237	0.706	29.181	1.3	0.32	0.916	12.31	13.793	0.16	9.634	65.26	0.114	0.237	0.706	29.181	1.3	0.32	0.916	0.16	0.16	9.634	65.26	0.114	
Y	0.006	0.002	0.002	0.0026	0.0018	0.002	0.0042	0.005	0.004	0.005	0.0036	0.005	0.006	0.002	0.002	0.0026	0.0018	0.002	0.0042	0.004	0.005	0.0036	0.005	
Zr	0.042	0.033	0.034	0.0418	0.032	0.086	0.0738	0.065	0.119	0.132	0.0876	0.098	0.042	0.033	0.034	0.0418	0.032	0.086	0.0738	0.119	0.132	0.0876	0.098	
Nb	0.019	0.008	0.056	0.0118	0.0095	0.816	0.0141	0.013	0.013	0.018	0.011	0.012	0.019	0.008	0.056	0.0118	0.0095	0.816	0.013	0.013	0.018	0.011	0.012	
Mo	0.26	0.25	0.28	0.24	0.24	0.51	0.59	0.62	0.61	0.49	0.37	0.76	0.26	0.25	0.28	0.24	0.24	0.51	0.62	0.61	0.49	0.37	0.76	
In	0.0015	0.0014	0.0011	0.0013	0.0015	0.0015	0.0017	0.0013	0.0015	0.0014	0.0013	0.0017	0.0015	0.0014	0.0011	0.0013	0.0015	0.0015	0.0017	0.0015	0.0014	0.0013	0.0017	
Sn	0.45	0.37	0.33	0.38	0.37	0.35	0.37	0.41	0.39	0.37	0.32	0.39	0.45	0.37	0.33	0.38	0.37	0.35	0.37	0.39	0.37	0.32	0.39	
Sb	0.0058	0.0071	0.0021	0.0085	0.0052	0.0015	0.0079	0.004	0.0087	0.0057	0.0037	0.0104	0.0058	0.0071	0.0021	0.0085	0.0052	0.0015	0.0079	0.0087	0.0057	0.0037	0.0104	
Te	0.0013	0.0011	0.0002	0.0006	0.0008	0.0014	0.0017	0.0015	0.0006	0.0008	0.0008	0.0002	0.0013	0.0011	0.0002	0.0006	0.0008	0.0014	0.0017	0.0006	0.0008	0.0008	0.0002	
Cs	0.0006	0.0004	0.0022	0.0004	0.0004	0.0002	0.0009	0.0007	0.0004	0.0006	0.0022	0.0004	0.0006	0.0004	0.0022	0.0004	0.0004	0.0002	0.0009	0.0004	0.0006	0.0022	0.0004	
Ba	0.16	0.21	3.38	0.44	0.09	0.03	0.15	0.12	0.09	0.19	0.21	0.14	0.16	0.21	3.38	0.44	0.09	0.03	0.15	0.09	0.19	0.21	0.14	
La	0.008	0.005	0.006	0.0034	0.003	0.003	0.0064	0.008	0.006	0.006	0.004	0.007	0.008	0.005	0.006	0.0034	0.003	0.003	0.0064	0.006	0.006	0.004	0.007	
Ce	0.0183	0.0116	0.0092	0.013	0.005	0.0045	0.011	0.0127	0.0099	0.0087	0.007	0.0144	0.0183	0.0116	0.0092	0.013	0.005	0.0045	0.011	0.0099	0.0087	0.007	0.0144	
Pr	0.0016	0.0008	0.0009	0.00057	0.00059	0.0005	0.00112	0.0012	0.001	0.001	0.00078	0.0011	0.0016	0.0008	0.0009	0.00057	0.00059	0.0005	0.00112	0.001	0.001	0.00078	0.0011	
Nd	0.005	0.003	0.0026	0.00198	0.00203	0.0015	0.00401	0.0048	0.0027	0.0035	0.00243	0.0052	0.005	0.003	0.0026	0.00198	0.00203	0.0015	0.00401	0.0027	0.0035	0.00243	0.0052	
Sm	0.00095	0.00053	0.00047	0.00053	0.00031	0.00026	0.00079	0.0006	0.00065	0.00081	0.00032	0.001	0.00095	0.00053	0.00047	0.00053	0.00031	0.00026	0.00079	0.00065	0.00081	0.00032	0.001	
Eu	0.00019	0.0002	0.00254	0.00051	0.00023	0.00009	0.00022	0.00016	0.00018	0.00037	0.0003	0.00033	0.00019	0.0002	0.00254	0.00051	0.00023	0.00009	0.00022	0.00018	0.00037	0.0003	0.00033	
Gd	0.00082	0.00036	0.00024	0.00041	0.00024	0.00026	0.00062	0.00054	0.00059	0.00069	0.00029	0.00096	0.00082	0.00036	0.00024	0.00041	0.00024	0.00026	0.00062	0.00059	0.00069	0.00029	0.00096	
Tb	0.00011	0.00005	0.00003	0.00005	0.00004	0.00004	0.00008	0.00007	0.00009	0.00011	0.00004	0.00012	0.00011	0.00005	0.00003	0.00005	0.00004	0.00004	0.00008	0.00007	0.00009	0.00011	0.00012	
Dy	0.00072	0.00031	0.00017	0.00025	0.00022	0.00023	0.00044	0.00042	0.00063	0.00058	0.00024	0.00067	0.00072	0.00031	0.00017	0.00025	0.00022	0.00023	0.00044	0.00042	0.00063	0.00058	0.00024	0.00067
Ho	0.00013	0.00006	0.00003	0.00005	0.00004	0.00005	0.00009	0.00008	0.00012	0.00011	0.00005	0.00013	0.00013	0.00006	0.00003	0.00005	0.00004	0.00005	0.00009	0.00008	0.00012	0.00011	0.00005	0.00013
Er	0.00035	0.00015	0.00007	0.00011	0.0001	0.00012	0.00028	0.00021	0.00028	0.00022	0.00013	0.00026	0.00035	0.00015	0.00007	0.00011	0.0001	0.00012	0.00028	0.00028	0.00022	0.00013	0.00026	

Таблица 1. Окончание
Table 1. Ending

Элемент	Горизонт											Тулский		
	Пашийский					Данково-лебедянский					Кизеловский		Бобриковско-радаевский	
	1	5	7	10	12	6	9	3н	2	8	11		4	
Tm	0.00004	0.00002	0.00001	0.00001	0.00001	0.00002	0.00004	0.00003	0.00003	0.00003	0.00002	0.00003		
Yb	0.00023	0.00011	0.00004	0.00008	0.00009	0.0001	0.00025	0.00015	0.00019	0.00017	0.00013	0.00017		
Lu	0.00003	0.00002	-	0.00001	0.00001	0.00001	0.00003	0.00002	0.00002	0.00002	0.00002	0.00002		
Hf	0.0011	0.0006	0.0001	0.0004	0.0004	0.0011	0.0014	0.001	0.0015	0.0015	0.0009	0.0012		
Bi	0.0018	0.0016	0.0007	0.001	0.0011	0.0006	0.002	0.0015	0.0014	0.0026	0.0007	0.0028		
Th	0.0029	0.0008	0.0009	0.0008	0.0005	0.0019	0.0016	0.0018	0.0018	0.002	0.0008	0.0016		
U	0.042	0.076	0.015	0.038	0.03	0.024	0.043	0.144	0.053	0.024	0.12	0.082		
Ta	0.0007	0.0004	0.003	0.0007	0.0007	0.0482	0.0009	0.0005	0.0008	0.0012	0.0007	0.0006		
W	0.0078	0.0081	0.0047	0.0064	0.0104	0.0473	0.0143	0.0094	0.0098	0.0067	0.0048	0.0603		
Re	0.0037	0.004	0.005	0.0037	0.0032	0.0077	0.0096	0.0086	0.0109	0.0081	0.0067	0.0116		
Os	0.0001	0.0001	-	0.0003	0.0001	0.0002	0.0001	0.0002	0.0002	0.0001	-	0.0002		
Ir	0.000044	0.000019	0.000066	0.000025	0.000045	0.000028	0.000098	0.000084	0.000028	0.000038	0.000038	0.000028		
Pt	0.0005	0.0008	0.0005	0.0003	0.0003	0.0005	0.0007	0.0005	0.0006	0.001	0.0009	0.0009		
Au	0.0041	0.0039	0.0027	0.0039	0.0038	0.0059	0.003	0.0037	0.004	0.0048	0.0027	0.0035		
Hg	0.0085	0.01	0.018	0.074	0.0098	0.143	0.018	0.014	0.012	0.016	0.013	0.011		
Tl	0.0004	0.0002	0.0011	0.0002	0.0001	0.0012	0.0003	0.0002	0.0002	0.0002	0.0001	0.0003		
Pb	0.34	0.22	0.09	0.26	0.27	0.04	0.47	0.27	0.33	0.31	0.13	1.29		
Li	0.023	0.022	0.18	0.02	0.02	-	-	-	0.0009	0.0004	0.0003	0.0005		
Be	0.032	0.03	0.028	0.031	0.03	0.028	0.029	0.031	0.029	0.032	0.03	0.027		
Na	243.37	290.39	3768.91	349.28	228.02	419.81	3968.66	3970.05	223.37	2465.23	17320.36	216.91		
Mg	7.52	10.36	262.97	15.73	7.4	10.97	191.16	169.92	5.88	110.88	689.32	8.55		
Al	14.55	10.71	7.68	11.45	9.39	6.04	16.22	14.32	12.82	14.82	7.26	16.78		
Ca	68.05	77.45	1797.55	127.92	65.52	79.21	772.19	850.19	59.36	446.69	3026.41	60.44		
Ti	3.13	2.44	2.46	2.49	2.49	3.26	3.8	3.08	2.9	3.42	2.49	3.58		
Ru	0.0005	0.0011	0.0016	0.0009	0.0015	0.001	0.0022	0.002	0.0016	0.0013	0.0022	0.0017		
Rh	0.0003	0.0005	0.0048	0.0007	0.0002	0.0003	0.0021	0.0027	0.0003	0.0017	0.0107	0.0002		
Ag	0.0015	0.0095	0.0013	0.0734	0.0012	0.0019	0.0023	0.0019	0.0027	0.0028	0.0021	0.0022		
Pd	0.000009	0.000006	0.000006	0.00001	0.0000057	0.000014	0.00001	0.000009	0.000011	0.000027	0.000078	0.000013		
Cd	0.006	0.0212	0.022	0.0436	0.0056	0.0036	0.031	0.0112	0.0121	0.2432	0.0041	0.0559		
I	0.92	0.93	2.24	1.28	1.16	4.03	1.58	1.28	0.97	1.55	1.67	1.17		

Примечание. Прочерк – содержание ниже предела обнаружения.
Note. – the content lower detection limit.

Таблица 2. Пределы обнаружения некоторых редких и рассеянных элементов**Table 2.** The detection limits for some rare and trace elements

изотоп/Элемент	Типичный результат, г/т нефти	Имп., мкг/л	Имп. фона 1% HNO ₃	3σ *10%*3	ПО, нг/л	ПО, мг/т нефти
⁷ Li	0.0232	311532	563	169	0.542	0.0054
Be	0.0537	279244	1476	443	1.586	0.0159
²⁴ Mg	18.2	548311	10463	3139	5.725	0.0572
Al*	17.5	78689	2195	658	8.368	0.0837
⁴⁴ Ca*	136	3518	49	15	4.137	0.0414
⁴⁸ Ti*	4.75	58745	338	101	1.724	0.0172
⁵¹ V*	1.22	66080	31	9	0.139	0.0014
⁵² Cr*	0.838	67218	48	14	0.213	0.0021
Mn*	0.623	116374	449	135	1.158	0.0116
⁵⁶ Fe*	21.2	63326	154	46	0.732	0.0073
Co	0.179	1017158	245	73	0.072	0.0007
⁶⁰ Ni*	2.66	6449	46	14	2.127	0.0213
⁶³ Cu*	0.231	17912	322	97	5.400	0.0540
⁶⁶ Zn*	1.480	2985	59	18	5.971	0.0597
⁸⁵ Rb	0.223	664503	36	11	0.016	0.0002
⁸⁸ Sr	0.498	253772	348	104	0.411	0.0041
⁹⁰ Zr	0.0542	282787	64	19	0.068	0.0007
Nb	0.0421	195774	5	1	0.007	0.0001
⁹⁵ Mo	0.724	200089	154	46	0.231	0.0023
¹¹⁸ Sn	0.596	187718	319	96	0.509	0.0051
¹²¹ Sb	0.0103	179163	96	29	0.161	0.0016
Cs	0.0013	934209	289	87	0.093	0.0009
¹³⁷ Ba	0.223	107892	366	110	1.018	0.0102
²⁰⁸ Pb	0.704	465121	56	17	0.036	0.0004
Th	0.0009	951016	45	14	0.014	0.0001
²³⁸ U	0.0786	1013207	92	28	0.027	0.0003

Примечание. Измерения выполнены при разрешении $\Delta M/M = 300$, за исключением элементов помеченных (*), для которых использовалось среднее разрешение 4000; имп. – импульсы счета; ПО – пределы обнаружения.

Note. The measurements were performed at a resolution of $\Delta M/M = 300$, except for items marked (*), which was used for the medium resolution 4000; имп. – Impulses account; ПО – detection limits.

но 0.13 г/т. Минимальное содержание Nb равно 0.008 г/т, максимальное достигает 0.8 г/т, что больше более чем на два порядка. Среди редкоземельных элементов, как и в случае обычных осадочных образований, максимальное медианное содержание характерно для Ce – 0.01, а минимальное – для Tm и Lu – по 0.00002 г/т.

Разброс между минимальным и максимальным содержанием Ag составляет около 60 (соответственно 0.0012 и 0.07 г/т), для Au эта величина примерно в 15 раз меньше (0.0014 и 0.006 г/т). Медианные содержания в исследованных нами нефтях таких элементов, как Ge, Ta и Re, составляют 0.0004, 0.0007 и 0.007 г/т. Минимальные и максимальные их содержания различаются от ~5 до более 100 раз. В то же время медианное содержание Sn составляет 0.37 г/т, при этом максимальное содержание превышает минимальное всего примерно в 2 раза.

Среди легкоподвижных элементов наибольший разброс минимальных и максимальных содержаний характерен для Cd (~145 раз). Для Hg и Tl минимальные и максимальные содержания отличаются

соответственно в 17 и 82 раза, тогда как вариации указанных параметров для I, Te и Sb составляют от 2 до 9 раз.

Если обратиться к анализу медианных содержаний МЭ в нефтях различных стратиграфических уровней, то мы увидим следующее. Медианные содержания Rb в нефтях пашийско-бобриковского интервала растут от 0.06 до 0.17 г/т, а в нефти тульского горизонта снижаются до 0.07 г/т. Медианные содержания бария вверх по разрезу снижаются от 0.2 г/т в нефтях пашийского горизонта до 0.09 г/т в нефтях данково-лебединского горизонта. Далее содержания Ba растут до 0.2 г/т в нефтях бобриковского горизонта, однако в тульских нефтях содержание Ba несколько меньше – 0.15 г/т. Медианное содержание U в ряду нефтей от пашийского до кизеловского горизонтов растет от 0.04 до 0.14 г/т. В нефти бобриковско-радаевского горизонта $U_{\text{медиана}}$ составляет 0.05 г/т, а в пробах из тульского горизонта – 0.08 г/т. Содержание Sr в исследованных пробах весьма стабильно. Так, в нефти из пашийского горизонта ве-

Таблица 3. Значения отношений ряда индикаторных микроэлементов в некоторых пробах нефтей разных стратиграфических горизонтов**Table 3.** The values of relations for a number of indicator microelements in some oil samples of different stratigraphic horizons

Параметр	Горизонт											
	Пашийский					Данково-лебединский	Кизеловский	Бобриковский			Тульский	
	Пробы											
	1	5	7	10	12	6	9	3н	2	8	11	4
V/Cu	567	625	866	885	539	1498	640	784	804	1246	669	975
V/Pb	436	674	1934	717	586	4801	548	949	756	866	1230	199
Ni/Cu	129	164	219	196	123	438	226	274	263	370	212	288
Co/Cu	0.4	0.4	0.7	0.5	0.3	0.7	0.6	0.7	0.4	0.6	0.4	0.5
Zn/Co	20	27	11	26	40	18	18	12	15	28	14	35
V/Ni	4.4	3.8	4.0	4.5	4.4	3.4	2.8	2.9	3.1	3.4	3.2	3.4
V+Ni+Fe, г/т	433	385	445	423	383	460	568	592	552	555	450	542
V/Fe	0.6	0.7	0.8	0.9	0.9	1.1	1.2	1.1	1.1	1.3	0.7	1.2
V+Ni+Zn, г/т	183	189	217	228	200	272	352	352	334	354	218	337
Th/U	0.07	0.01	0.06	0.02	0.02	0.08	0.04	0.01	0.03	0.08	0.01	0.02

личина $С_{г,медиана}$ составляет ~ 1.1 , в нефти из бобриковского горизонта – 1.4, а в пробах из тульского горизонта – 1.3 г/т. Для Ni в пробах из пашийско-кизеловского интервала наблюдается некоторый рост медианных содержаний – от 38 до ~ 90 г/т. В нефти бобриковского горизонта медианное содержание Ni – 79, а в тульской нефти – 75 г/т. Медианное содержание Zn в нефтях пашийского, данково-лебединского и кизеловского горизонтов не имеет каких-либо значимых отличий, составляя соответственно 2.6, 2.9 и 2.8 г/т. В бобриковской нефти медианное содержание Zn несколько ниже (~ 2 г/т), а в тульской примерно в 2 раза выше – 4.3 г/т. Медианные содержания Ag и Au в образцах нефтей из разных стратиграфических горизонтов достаточно близки между собой. Медианные содержания Sn также не испытывают каких-либо изменений снизу вверх по разрезу (пашийская, данково-лебединская и бобриковская нефть – 0.37 г/т; нефть из кизеловского и тульского горизонтов ~ 0.4 г/т). Медианные содержания I в нефтях из пашийского, кизеловского и тульского горизонтов варьируют в достаточно узких пределах – от 1.16 до 1.3 г/т. Несколько выше содержание I в нефти из бобриковского (1.5 г/т) и данково-лебединского (2.8 г/т) горизонтов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами данные о содержаниях и отношениях ряда индикаторных МЭ в нефтях (табл. 3) позволяют сделать некоторые генетические выводы. Исследованные пробы нефтей в целом характеризуются весьма высокими значениями отношения V/Cu (от 538 до 1497), а величина отношения V/Pb варьирует в них в пределах ~ 200 –4800, что, возможно, указывает на отсутствие катагенетических

изменений нафтидов. Однако отношение V/Fe дает несколько иную информацию: нефти пашийского горизонта характеризуются медианным значением данного параметра на уровне 0.75, что предполагает существенную преобразованность их процессами катагенеза, нефти более высоких уровней имеют более высокие значения рассматриваемого отношения (данково-лебединский горизонт – 1.06–1.10, бобриковско-радаевский – 1.1–1.3, тульский – 1.2), однако и указанные цифры подразумевают заметную трансформацию нафтидов.

Отношение Ni/Cu является одновременно показателем и “дальности миграции”, и катагенетических трансформаций. Адсорбция породами при процессах миграции смол и асфальтенов ведет к уменьшению содержаний V, Ni и Co и, соответственно, к снижению значений Ni/Cu от 25–30 до <1 . Аналогичным образом уменьшение содержаний большинства МЭ при процессах катагенеза вызывает снижение отношения Ni/Cu от 800–100 до 100–0.2 (Пунанова, 1998). В исследованных нами пробах нефтей медианные значения Ni/Cu варьируют от 146 до ~ 330 , что позволяет предполагать отсутствие как существенной миграции нафтидов, так и достаточно низкую степень их катагенетических преобразований. При этом нефти пашийского горизонта характеризуются медианным значением параметра Ni/Cu несколько более низким (~ 146), чем нефти более высоких стратиграфических горизонтов. Так, для нефтей данково-лебединского горизонта величина Ni/Cu составляет 331, для нефтей бобриковско-радаевского горизонта – 262, а для нефтей из тульского горизонта – 288. Среди образцов нефтей пашийского горизонта наблюдается и наибольший разброс значений отношения Ni/Cu (от 218 до 122).

Еще одним показателем “дальности” миграции нафтидов считается отношение Co/Cu. При мигра-

ции нефти оно снижается от 3–4 до 0.3–0.01 (Пуанова, 1998). Медианная величина данного параметра для всей имеющейся у нас выборки составляет ~0.5. Анализ медианных значений **Co/Cu по выборкам** нефтей из разных стратиграфических горизонтов показывает, что минимальные величины данного параметра (0.40–0.42) присущи нефтям пашийского и бобриковско-радаевского горизонтов, нефти тульского горизонта имеют медианное значение **Co/Cu** ~0.5, тогда как нефти данково-лебедянского и кизеловского горизонтов характеризуются наибольшими величинами **Co/Cu** (соответственно 0.63 и 0.67). Вместе с тем, учитывая в целом незначительные различия значений **Co/Cu** в пробах сырых нефтей как в пределах одного и того же горизонта, так и в разных горизонтах, сделать какие-либо определенные выводы пока не представляется возможным.

Весьма интересно, что на диаграмме $Gd_N/Yb_N - Eu/Eu^*$ подавляющее большинство фигуративных точек нефтей из имеющегося у нас банка данных локализовано в области значений, характерных для тонкозернистых терригенных образований, в формировании которых существенная или доминирующая роль принадлежит продуктам размыва примитивных архейских субстратов (рис. 1). Медианная величина **Eu-аномалии** в пробах нефтей данково-лебедянского горизонта составляет всего 1.04, т.е. практически отсутствует, что принципиально отличает нефть данного горизонта от нефтей пашийского уровня ($Eu/Eu^* \sim 0.7-23.3$). **В нефтях кизеловского горизонта** **Eu-аномалия** отрицательная (~-0.9). В то же время по другим параметрам нормированные по хондриту спектры **РЗЭ** нефти кизеловского горизонта вполне сопоставимы с пашийскими. Для них, так же как и для последних, типичны весьма высокие значения La_N/Yb_N (34.2), крутой наклон в области **ЛРЗЭ** и заметное деплетирование **ТРЗЭ** (медиана $Gd_N/Yb_N = 2.8$). Близкие в целом к описанным особенности нормированных по хондриту спектров **РЗЭ** характерны и для нефтей бобриковско-радаевского и тульского горизонтов. Единственное более или менее значимое различие между ними – заметно меньшая величина положительной европиевой аномалии для нефтей тульского горизонта (~1.1 против 1.6).

Если основываться на таких параметрах спектров **РЗЭ**, как Gd_N/Yb_N и Eu/Eu^* , **можно выделить** две группы нефтей Чеканского, Тумутукского и Тумутук-Чеканского месторождений. К первой из них, характеризующейся существенными вариациями обоих отношений, принадлежат нефть пашийского и бобриковско-радаевского горизонтов. Вторая группа объединяет нефть данково-лебедянского, кизеловского и тульского горизонтов, для которых величина европиевой аномалии несколько меньше или больше 1, а значения отношения Gd_N/Yb_N хотя и меняются в целом в довольно широких пределах (от 2 до 5), но для каждого

из названных выше горизонтов пределы вариаций Gd_N/Yb_N весьма малы.

Нормирование по **РААС** (средний постархейский глинистый сланец (Тейлор, МакЛеннан, 1988)) выполнено как для всей выборки проб в целом, так и для проб, отобранных из разных стратиграфических горизонтов (рис. 2); группировка **МЭ** отвечает принятой в практике геохимических исследований осадочных пород: литофильные элементы (**Rb, Cs, Ba, Sr, Th, U**), переходные/транзитные металлы (**Cr, Co, Ni, V, Cu, Zn, Ga**), **высокозарядные элементы** (**Zr, Hf, Y, Nb**), **прочие** (**Mo, W, Pb, Bi**) и **редкоземельные элементы** (**РЗЭ**).

Диапазон изменения содержаний в нефтях всей выборки литофильных **МЭ** относительно **РААС** составляет от 0.000015 для **Cs** до 0.32 для **Sr**. Такие **МЭ**, как **Rb, Cs, Th и U**, **характеризуются** относительно небольшими вариациями содержаний по сравнению с **РААС**. Например, для **U** они составляют 0.0049–0.046, для **Rb** – 0.0002–0.0024, т.е. меняются примерно на порядок. **Ba и Sr** обладают существенно большими пределами колебаний – соответственно 0.00005–0.0052 и 0.0008–0.33. Транзитные металлы, напротив, характеризуются достаточно стабильными содержаниями, и пределы их изменения относительно **РААС** невелики. Для **Сг** диапазон изменения составляет 0.0082–0.017, для **Ni** – 0.61–1.65, для **V** – 0.98–1.80, для **Zn** – 0.017–0.058, т.е. нормированное по **РААС** минимальное содержание элементов из группы переходных металлов отличается от максимального всего в 2–3 раза. Наиболее близки к содержаниям в **РААС** содержания в нефтях месторождений-сателлитов Ромашкинского нефтяного поля таких **МЭ**, как **Ni** ((0.61–1.65) × **РААС**) и **V** ((0.98–1.80) × **РААС**). Минимальные и максимальные содержания других **МЭ** из данной группы существенно ниже и составляют от 0.00n × **РААС** до 0.0n × **РААС**. Весьма высоки в нефтях и концентрации **Mo** (до 0.n × **РААС**). Другие **МЭ** из данной группы имеют содержания на порядок или два меньшие, чем **РААС**. Существенно меньше в исследованных пробах нефтей содержания высокозарядных и редкоземельных элементов ((0.000n–0.00n) × **РААС**), и только для **Nb и Eu** минимальные и максимальные содержания различаются на два порядка и более.

При нормировании медианных содержаний **МЭ** по содержанию их в верхней континентальной коре (**UCC**), по данным (Rudnick, Gao, 2003), выделяется несколько групп (рис. 3). К первой относятся **МЭ**, содержания которых составляют n × **UCC**, это – **V и Ni**. Минимальная величина нормированного по **UCC** содержания **V** в нефтях из имеющегося у нас банка данных составляет 1.5, максимальная –2.8. Для **Ni** эти же параметры составляют соответственно 0.7 и 1.9. Во вторую группу (значения $C_{образец}/C_{UCC}$ варьируют от 0.n до n) попадают **Mo, Cd, Sn, I и Hg**. К третьей группе принадлежат **U, Pb,**

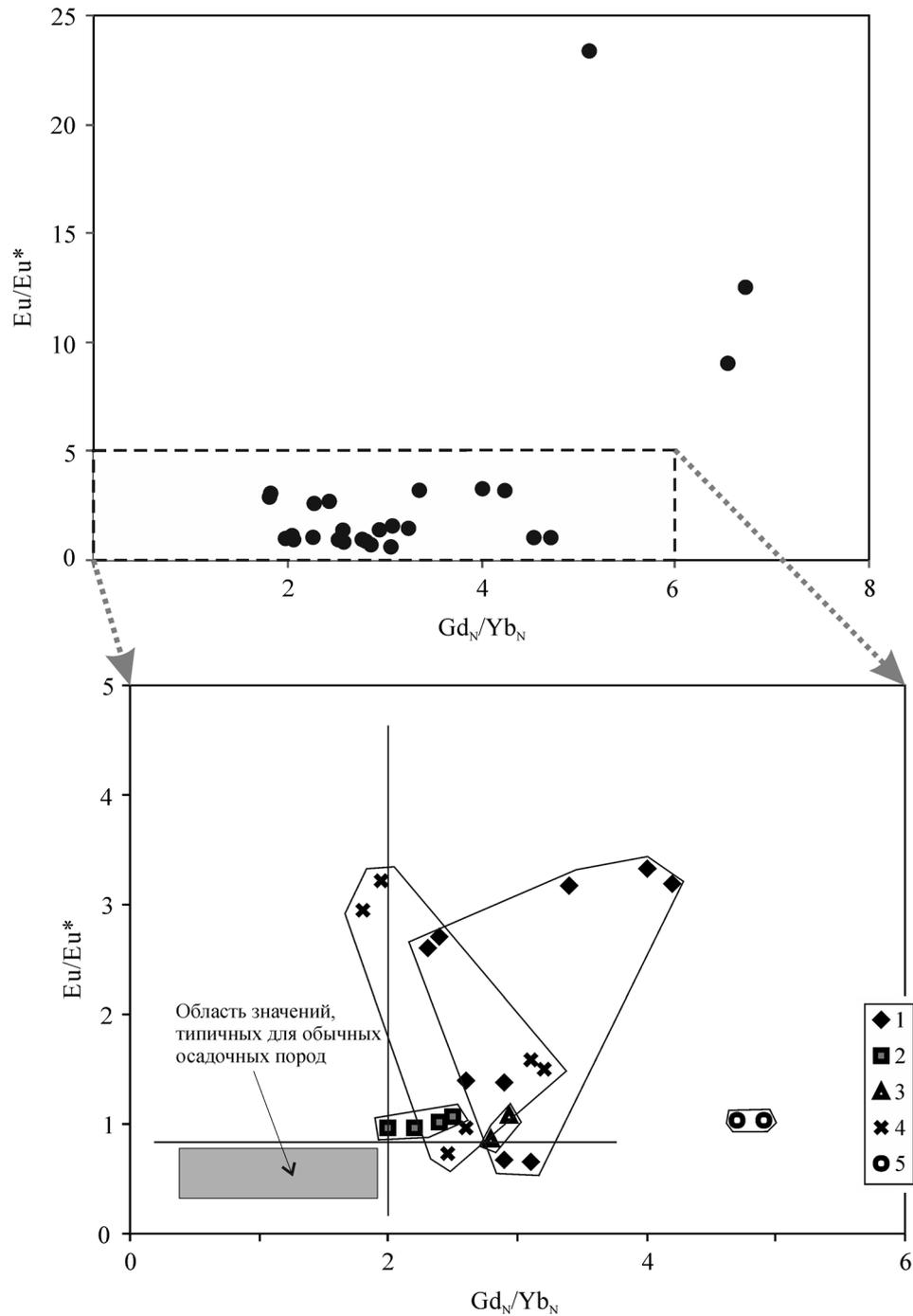


Рис. 1. Положение фигуративных точек состава нефтей разных резервуаров Чеканского, Тумутукского и Тумутук-Чеканского месторождений-спутников Ромашкинского нефтяного поля на диаграмме $Gd_N/Yb_N-Eu/Eu^*$ (Тейлор, МакЛеннан, 1988).

Резервуары: 1 – пашийский; 2 – данково-лебедянский; 3 – кизеловский; 4 – бобриковско-радаевский; 5 – тульский.

Fig. 1. The position of data points of different composition of oil tanks Chekan, Tumutuk and Tumutuk-Chekan deposits-satellite of Romashkinskoye oil field on diagram $Gd_N/Yb_N-Eu/Eu^*$ (Taylor, McLennan, 1988).

Tanks: 1 – Pashiysky; 2 – Dankovo-Lebedyansky; 3 – Kizelovsky; 4 – Bobrikov-Radaevsky; 5 – Tul'sky.

Re, Sb, Zn, Cr и Вe. Нормированные по UCC медианные содержания указанных элементов изменяются в пределах $(0.0n-0.n) \times UCC$.

Суммарное медианное содержание элементов платиновой группы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt) в нефтях Чеканского, Тумутукского и Тумутук-Чеканского

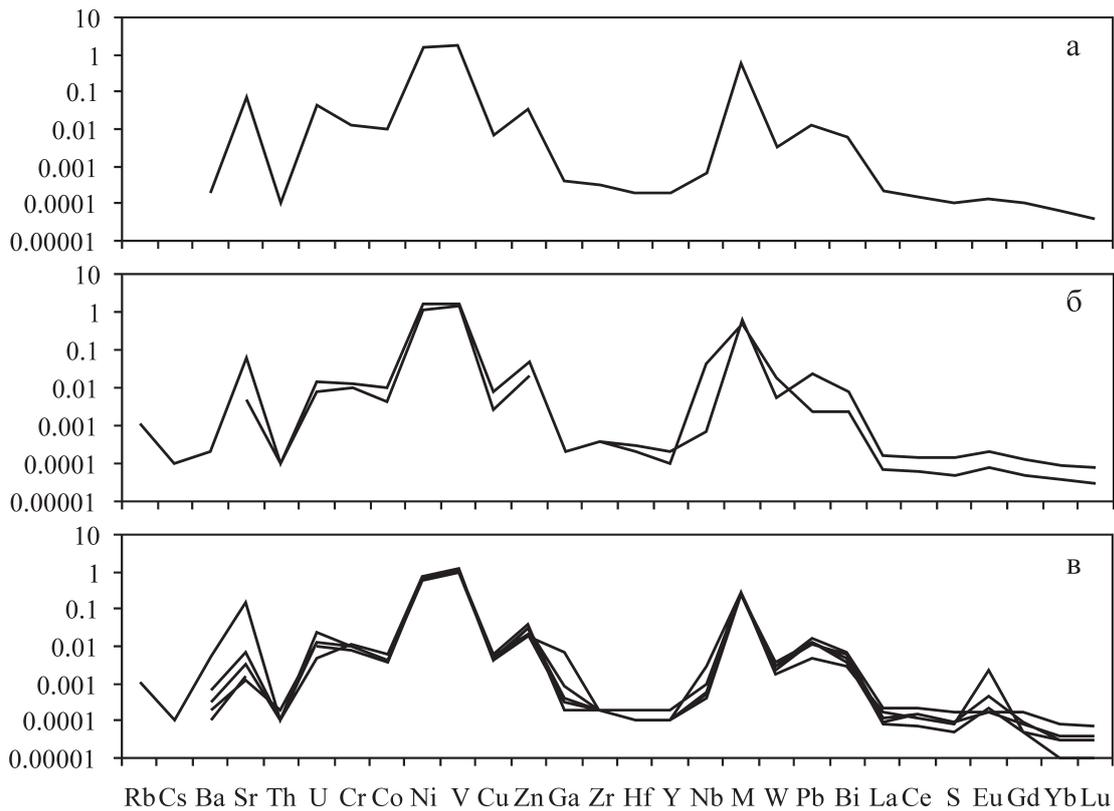


Рис. 2. Нормированные по PAAS (Тейлор, МакЛеннан, 1988) содержания микроэлементов в пробах нефтей разных стратиграфических горизонтов Чеканского, Тумутукского и Тумутук-Чеканского месторождений-сателлитов Ромашкинского нефтяного поля

Стратиграфические горизонты: а – кизеловский; б – данково-лебедянский; в – пашийский.

Fig. 2. The normalized to PAAS (Taylor, McLennan, 1988) microelement content in oil samples of different stratigraphic horizons Chekan, Tumutuk and Tumutuk-Chekan deposits-satellite of Romashkinskoye field.

Stratigraphic horizons: a – Kizelovsky, б – Dankovo-Lebedyansky, в – Pashiysky.

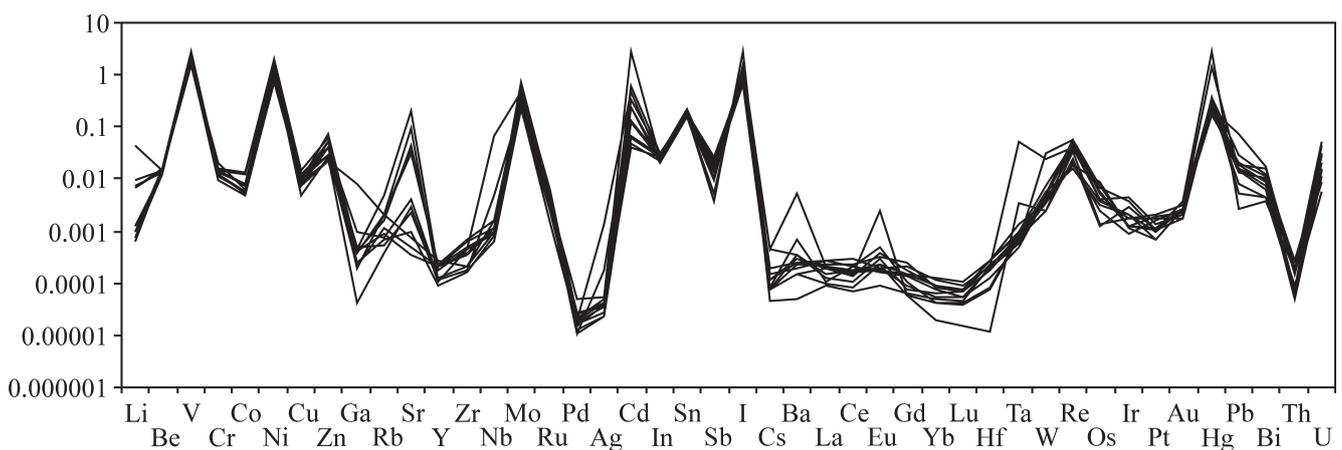


Рис. 3. Нормированные на верхнюю континентальную кору (Rudnick, Gao, 2003) содержания ряда редких и рассеянных элементов в некоторых пробах сырых нефтей Чеканского, Тумутукского и Тумутук-Чеканского месторождений.

Fig. 3. The normalized to the upper continental crust (Rudnick, Gao, 2003) rare and trace elements content in some samples of crude oils Chekan, Tumutuk and Tumutuk-Chekan deposits.

месторождений равно 0.0029 г/т. Медианное значение Pt/Pd во всей проанализированной нами выборке проб сырых нефтей составляет ~60 и не меняется принципиально снизу вверх по разрезу. Величина Ru/Ir варьирует от ~11 до 60 при медианном значении около 34 (т.е. нефти Чеканского, Тумутукского и Тумутук-Чеканского месторождений по этим данным характеризуются рутениевой специализацией, присущей, по представлениям А.А. Маракушева с соавторами (2004), залежам нафтидов, локализованным среди осадочных толщ молодых платформ). Нормированные по хондриту спектры распределения ЭПГ в ряде образцов сырых нефтей приведены на рис. 4.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволяют сформулировать ряд выводов. Медианное значение $V + Ni + Fe$ для всей исследованной нами выборки нефтей составляет ~460 г/т, что позволяет рассматривать проанализированные нефти как обогащенные МЭ. Нефти пашийского горизонта характеризуются величиной $V + Ni + Fe$ медиана ~427 г/т. Нефти более высоких уровней разреза Чеканского, Тумутукского и Тумутук-Чеканского месторождений имеют и более высокие значения $V + Ni + Fe$ (514–592 г/т). В сырых нефтях данково-лебедянского, кизеловского, бобриковского и тульского горизонтов параметр $V + Ni + Zn$ варьирует от 312 до 351 г/т, тогда как в нефтях пашийского уровня он составляет всего около 194 г/т. Медианная величина $V + Ni + Zn$ для всей проанализированной выборки равна ~250 г/т.

Исследованные образцы нефтей характеризуются высокими значениями V/Cu (538–1497), а величина V/Pb варьирует в них от 200 до 4800, что позволяет предполагать отсутствие сколько-нибудь существенных катагенетических изменений нафтидов. Вместе с тем по ряду других индикаторных соотношений выводы о степени катагенетических преобразований нафтидов могут быть сделаны иногда и прямо противоположные. Так, нефти пашийского горизонта, для которых медианное значение V/Fe составляет всего ~0.75, по-видимому, претерпели заметные катагенетические преобразования. Причины этого еще предстоит выяснить.

Анализ значений Co/Cu по выборкам нефтей из разных стратиграфических горизонтов показывает, что минимальные величины Co/Cu медиана присущи нефтям пашийского и бобриковско-радаевского горизонтов, нефти тульского горизонта имеют промежуточное значение данного параметра, тогда как нефти данково-лебедянского и кизеловского горизонтов характеризуются наибольшими величинами Co/Cu . Однако с учетом погрешностей различия между величинами данного параметра в сырых нефтях разных резервуаров в большинстве случаев нельзя рассматривать как статистически значимые.

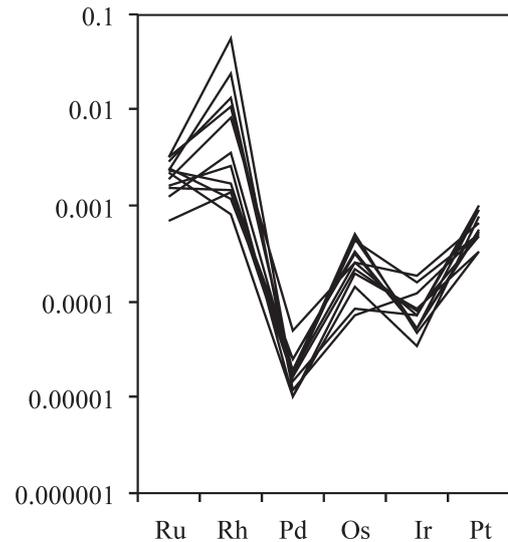


Рис. 4. Нормированные по хондриту (Тейлор, МакЛеннан, 1988) спектры распределения элементов платиновой группы в ряде проб сырых нефтей Чеканского, Тумутукского и Тумутук-Чеканского месторождений.

Fig. 4. The normalized to chondrite (Taylor, McLennan, 1988) distribution spectra of platinum group elements in a number of crude oil samples of Chekan, Tumutuk and Tumutuk-Chekan fields.

Связано это как с весьма небольшим объемом выборок, так и с существенно варьирующими от пробы к пробе содержаниями МЭ в конкретных пробах.

По таким параметрам, как Gd_N/Yb_N и Eu/Eu^* , нефти Чеканского, Тумутукского и Тумутук-Чеканского месторождений сопоставимы с тонкозернистыми обломочными образованиями, сформировавшимися за счет продуктов размыва примитивных архейских субстратов. Нефти разных стратиграфических уровней имеют достаточно сходные особенности нормированных по хондриту спектров РЗЭ, хотя различаются по величине Eu аномалии. По значениям Gd_N/Yb_N и Eu/Eu^* можно выделить две группы нефтей. Для нефтей первой группы, присутствующих в пашийском и бобриковско-радаевском горизонтах, характерны существенные вариации обоих параметров. Нефти второй группы, связанные с данково-лебедянским, кизеловским и тульским горизонтами, обладают Eu аномалией ~1, а значения Gd_N/Yb_N в них составляют от 2 до 5.

Величина Pt/Pd медиана во всей проанализированной нами выборке проб сырых нефтей составляет ~60. Значение Ru/Ir варьирует от ~11 до 60 (медиана ~34). Таким образом, нефти Чеканского, Тумутукского и Тумутук-Чеканского месторождений характеризуются рутениевой специализацией, тогда как, по представлениям Р.П. Готтих и Б.И. Писоцкого (2012), нефти Волго-Уральской области принадлежат к иридиевому типу.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке проекта УрО РАН 12-У-5-1039.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Винокуров С.Ф., Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. (2000) Комплексный анализ распределения лантаноидов в асфальтенах, водах и породах для выяснения условий образования нефтяных месторождений. *Докл. АН.* **370**(1). 83-86.
- Галиева А.М., Каюкова Г.П., Романов Г.В. (2007) Распределение металлов в асфальтенах нефтей и экстрактах из пород продуктивных комплексов Ромашкинского месторождения. *Изменяющаяся геологическая среда: пространственно-временные взаимодействия эндогенных и экзогенных процессов. Т. 1.* Казань: Казанский госуниверситет, 256-258.
- Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. (2006) К вопросу о формировании нефтематеринских толщ. *Георесурсы.* (4), 6-10.
- Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. (2012) **Геохимические признаки** гео- и флюидодинамических обстановок нефтегазонакопления. *Дегазация Земли и генезис нефтегазовых месторождений (к 100-летию со дня рождения академика П.Н. Кропоткина).* М.: ГЕОС, 125-152.
- Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Нургалиев Д.К., Журавлев Д.З. (2005) Некоторые генетические аспекты формирования Ромашкинского нефтяного месторождения и его сателлитов. *Отечественная геология.* (3), 3-11.
- Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Ронкин Ю.Л., Плотникова И.Н., Каюкова Г.П. (2006) Неорганическая геохимия нефти Ромашкинского месторождения – первые результаты исследований методом ICP-MS. *Углеводородный потенциал фундамента молодых и древних платформ.* Казань: Казанский госуниверситет, 100-103.
- Маракушев А.А., Маракушев С.А. (2006) Природа геохимической специфики нефти. *Докл. АН.* **411**(1), 111-117.
- Маракушев А.А., Писоцкий Б.И., Панях Н.А., Готтих Р.П. (2004) Геохимическая специфика нефти и происхождение ее месторождений. *Докл. АН.* **398**(6), 795-799.
- Пуланова С.А. (1974) Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции. М.: Недра, 216 с.
- Пуланова С.А. (1998) Геохимические особенности распределения микроэлементов в нефтях и металлоносность осадочных бассейнов СНГ. *Геохимия.* (9), 959-972.
- Пуланова С.А. (2001) Микроэлементы в нефтях и их использование при разработке нефтяных и газоконденсатных месторождений. *Нефтехимия.* **41**(3), 185-193.
- Пуланова С.А., Чахмахчев В.А. (1992) Экспериментальные исследования преобразования микроэлементного состава нефтей при процессах их миграции, катагенеза и гипергенеза. *Моделирование нефтегазообразования.* М.: Наука, 119-124.
- Тейлор С.Р., МакЛеннан С.М. (1988) Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 384 с.
- Mattinson J.M. (1972) Preparation of hydrofluoric, hydrochloric, and nitric acids at ultralow lead levels *Anal. Chem.* **44**, 1715-1716.
- Rudnick R.L., Gao S. (2003) Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry.* **3**, 1-64.

Рецензент Е.Г. Панова

The microelements in crude oils of Romashkinskoye oil field satellite deposits (Tatarstan Republic)

**A. V. Maslov*, Yu. L. Ronkin*,
O. P. Lepikhina*, V. G. Izotov**, L. M. Sitdikova****

**Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS*

***Kazan (Volga region) Federal University*

The article describes the results of studies of crude oils microelements composition in Chekan, Tumutuk and Tumutuk-Chekan satellite deposits of Romashkinskoye oil field. It was found that mentioned deposits belong to the group enriched in microelements. Median content of trace element in different producing horizons differ markedly. Investigated crude oils are characterized by very high V/Cu and V/Pb, which may indicate a slight manifestation of catagenetic changes. However such conclusion contraries to the rather low values of V/Fe which imply a significant elaborateness of naphthides. Median values of Ni/Cu (from 146 to ~330) suggest the absence of significant migration of naphthides as well as a sufficiently low level of their catagenetic transformations. It was established that on the diagram $Gd_N/Yb_N - Eu/Eu^*$ majority of data points of crude oil are localized in the field typical of fine-grained clastic formations, in which a significant or dominant role belongs to the products of erosion of primitive Archean substrates. The median value of Pt/Pd in the whole oils of Romashkinskoye field is ~60. Crude oils of Chekan, Tumutuk and Tumutuk-Chekan deposits according to the ratio of platinum group elements belong to the ruthenium-rhodium type.

Key words: *satellite oil deposit, Romashkinskoye oil field, crude oil, microelements composition.*